

ÚVOD DO FYZIKY PEVNÝCH LÁTEK

Statistický popis termodynamické soustavy částic

V termodynamice často používáme pojem stav - například plynu, obecně pak termodynamické soustavy, což je obecně vhodně zvolená část prostoru, obsahující libovolná tělesa, plynná, kapalná i pevná.

Nejznámější je pak stav termodynamické rovnováhy (rovnovážný stav), který můžeme popsat stavovými veličinami, jako je objem, tlak, teplota, hmotnost, vnitřní energie, entropie,

Tyto veličiny popisují stav termodynamické soustavy jako celku - tzv. makrostav - a vůbec si „nevšímají“ jednotlivých částic, ze kterých je soustava vytvořena.

Každá jednotlivá částice soustavy má ovšem nějaký svůj konkrétní stav – tzv. mikrostav - a soubor mikrostavů všech částic pak můžeme označit jako mikrostav soustavy.

Protože základní částice termodynamických soustav jsou velmi malé (např. atomy a molekuly mají rozměry řádu 10^{-10} m), můžeme je považovat prakticky za hmotné body.

Z (klasické) mechaniky pak víme, že stav hmotného bodu (dané hmotnosti) je dokonale popsán jeho polohou a (okamžitou) rychlostí – pak lze ve zkoumaném silovém pole stanovit všechny další veličiny hmotného bodu, jako jeho dráhu, zrychlení, energii kinetickou i potenciální.

Potom tedy mikrostav soustavy N nepatrných hmotných částic (molekul, atomů,...) v daném časovém okamžiku bude určen, jestliže u každé částice budeme znát její polohu a rychlost.

Při teoretickém popisu stavů hmotných částic se namísto rychlosti většinou používá hybnost - tím se do výpočtů automaticky zahrne i hmotnost částice – stav jedné částice pak bude určen její polohou a hybností – tedy dvěma vektory :

$$\vec{r} = (x, y, z) \quad \text{a} \quad \vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$$

Jinak řečeno - stav jedné částice je určen dvěma trojicemi čísel, z nichž první určuje polohu částice, tj. vlastně bod v prostoru kartézských souřadnic x, y, z (polohový prostor) a druhá trojice určuje hybnost částice, což je také bod v prostoru kartézských souřadnic p_x, p_y, p_z (impulzový prostor, prostor hybností).

Stav jedné částice tedy jednoznačně popisují dva body, definované výše.

Situaci lze formálně velmi zjednodušit, jestliže zavedeme šestirozměrný **fázový prostor Φ** s kartézskými osami x, y, z, p_x, p_y, p_z , neboť v tomto prostoru je pak stav jedné částice znázorněn také pouze jedním bodem (můžeme ho nazvat obrazem stavu částice):

$$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

Mikrostav soustavy N částic je pak ve fázovém prostoru znázorněn soustavou také N bodů (obrazů stavů částic) a různé mikrostavy pak samozřejmě znamenají různé soustavy bodů ve fázovém prostoru.

Mikrostavy pak samozřejmě určují stavy – makrostavy - termodynamické soustavy. V klasické fyzice se dokazuje, že jeden makrostav může být realizován více různými mikrostavy (které vzniknou vzájemnými záměnami stejných částic – tj. bodů ve fázovém prostoru), a že stav termodynamické rovnováhy je charakterizován maximálním počtem možných mikrostavů, tedy maximální pravděpodobností jeho realizace (viz také učební texty pro FYA1).

K čemu je vlastně dobrý fázový prostor?

- Umožní nám analyzovat různé mikrostavy soustavy!

Z důvodu vysokého počtu částic reálných termodynamických soustav (řádu Avogadrova čísla, tj. 10^{23} v jednom molu) není totiž možné zkoumat mikrostavy jednotlivých částic, ale je možno zkoumat - metodami matematické statistiky - skupiny částic ve vhodně vymezených částech (objemech, buňkách) fázového prostoru.

Vymezení části fázového prostoru lze provést různými geometrickými způsoby, které jsou analogické tomu, když v prostoru chceme definovat nějaký objem ΔV (Pro úsporu místa v učebním textu budeme od počátku pracovat s diferenciálními veličinami, které, jak už jste viděli ve fyzice, jsou potřebné při popisu proměnlivých vlastností světa kolem nás) :

Když například vybereme takové souřadnice na kartézských osách x, y, z , aby ležely v zadaných (velmi malých, diferenciálních) spojitých intervalech velikosti dx, dy, dz , tedy aby platilo :

$$\begin{aligned}x &\in (x, x + dx) \\y &\in (y, y + dy) \\z &\in (z, z + dz)\end{aligned}$$

Potom geometrické místo bodů v prostoru, pro které současně platí tyto podmínky, vyplňuje pravouhlý hranol o hranách dx, dy, dz , který má objem (velmi malý, diferenciální) :

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz$$

Analogicky při výběru souřadnic na kartézských osách impulsového prostoru p_x, p_y, p_z ve spojitých intervalech velikosti dp_x, dp_y, dp_z , tedy za podmínek :

$$\begin{aligned}p_x &\in (p_x, p_x + dp_x) \\p_y &\in (p_y, p_y + dp_y) \\p_z &\in (p_z, p_z + dp_z)\end{aligned}$$

Pak bude geometrické místo bodů v impulsovém prostoru, pro které současně platí tyto podmínky, tvořit pravouhlý hranol o hranách dp_x, dp_y, dp_z , který má objem:

$$dH = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

Matematicky stejným způsobem pak můžeme provést vymezení objemu (buňky) ve fázovém prostoru Φ :

Budeme-li požadovat, aby buňka byla geometrickým místem takových bodů ve fázovém prostoru, jejichž souřadnice budou ležet v zadaných velmi malých spojitých intervalech na jednotlivých osách, tedy aby platilo současně :

$$\begin{aligned}x &\in (x, x + dx) & p_x &\in (p_x, p_x + dp_x) \\y &\in (y, y + dy) & p_y &\in (p_y, p_y + dp_y) \\z &\in (z, z + dz) & p_z &\in (p_z, p_z + dp_z)\end{aligned}$$

Potom ve fázovém prostoru vznikne velmi malý (elementární) „šestirozměrný kvádr“ o velikosti :

$$d\phi = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

objem fázové buňky (malé části fázového prostoru)

Matematicky je zřejmé, že tento fázový objem lze vyjádřit pomocí „obyčejného“ objemu a objemu v impulzovém prostoru :

$$d\phi = dV \cdot dH$$

Připomeňme nyní, že na minulých stránkách jsme došli k závěru, že mikrostav dané soustavy N hmotných částic je ve fázovém prostoru zobrazen souborem také N bodů – obrazů stavů hmotných částic.

Z důvodu obrovského počtu N částic v termodynamických soustavách bude i v malé části fázového prostoru (ve fázové buňce) ležet určitý, nenulový počet částic - jako malou část z celkového počtu ji můžeme označit ΔN , v limitě pak dN (přesně řečeno, je to počet částic, jejichž obrazy stavů leží v této buňce).

Pokusme se dále určit, jakou charakteristickou vlastnost má tato skupina částic – přitom ihned poznáme výhodu malých, v limitě až diferenciálních veličin. Jestliže totiž požadujeme, aby nějaká souřadnice byla ve velmi malém (diferenciálním) intervalu, například :

$$x \in (x, x + dx)$$

Abychom si dobře uvědomili, co to přesně znamená, napíšeme tento vztah s nějakými číselnými údaji :

$$x \in (5, 5 + 0,000001)$$

A pak je ihned zřejmé, že všechny x -ové souřadnice v takovém malém intervalu mají prakticky stejnou hodnotu $5 [m]$ V obecném zápisu tedy hodnotu x .

A analogicky to platí pro všech 6 fázových souřadnic.

Tedy : Ve velmi malé fázové buňce $\Delta\Phi$ se nachází ΔN bodů (částic), které mají všechny své souřadnice prakticky stejné a rovné (zvolným) hodnotám x, y, z, p_x, p_y, p_z . Zcela přesně ovšem toto tvrzení platí až pro diferenciálně malé veličiny $d\Phi$ a dN .

Nebo-li : Všechny tyto částice mají prakticky stejnou polohu (x, y, z) i hybnost (p_x, p_y, p_z) .

Stejná poloha částic znamená ale také stejnou potenciální energii $E_{pot.}$ a stejná hybnost určuje stejnou energii kinetickou $E_{kin.}$.

Všech ΔN částic z fázové buňky $\Delta\Phi$ má tedy stejnou **celkovou mechanickou energii** :

$$E = E_{pot.} + E_{kin.}$$

To umožňuje jednoduše vypočítat celkovou energii všech částic v této buňce – vynásobíme jen energii jedné částice počtem částic v buňce :

$$E \cdot \Delta N$$

přesně platí v limitě

$$E \cdot dN$$

Protože konkrétní mikrostav dané termodynamické soustavy je charakterizován určitým souborem bodů ve fázovém prostoru – tedy jejich určitým rozložením (rozdělením) – potom v různých místech fázového prostoru ve fázových buňkách velikosti $\Delta\Phi_1, \Delta\Phi_2, \Delta\Phi_3, \dots$ (v limitě $d\Phi$) - jsou obecně jistě různé počty částic $\Delta N_1, \Delta N_2, \Delta N_3, \dots$ (v limitě dN) - s energiemi E_1, E_2, E_3, \dots (v limitě E)

Vnitřní energie termodynamické soustavy - v klasické fyzice jako veškerá mechanická energie všech částic soustavy dohromady - je pak dána součtem uvedených výrazů přes všechny možné buňky fázového prostoru :

$$U = \sum_{\Phi} E_i \cdot \Delta N_i$$

V limitě diferenciálních veličin pak součet přechází na určitý integrál přes celý fázový prostor (nebo přes jeho určitou oblast, kde jsou nenulové počty částic) :

$$U = \int_{\Phi} E \cdot dN$$

Právě vnitřní energií jako stavovou veličinou je popsán stav (makrostav) soustavy – ze získaného vztahu vidíme, že vnitřní energii a tedy i tento **stav soustavy** určují **počty částic** ve fázových buňkách (v různých místech fázového prostoru).

Tedy jinak řečeno – určitý makrostav soustavy je dán určitým rozložením částic ve fázovém prostoru ale to samé jsme konstatovali i u mikrostavu soustavy.

Jaké jsou tedy vlastně principiální odlišnosti mikro- a makrostavu soustavy ?

Uvažme :

Částice soustav jsou „obyčejná“ malá hmotná tělíška – molekuly, které můžeme nějakým způsobem označit , například pořadovými čísly, a můžeme je tedy od sebe vzájemně rozlišovat a při definování mikrostavu soustavy musíme přesně popsat, v jaké části fázového prostoru – tj. v jaké fázové buňce - je která částice, tj. s jakým pořadovým číslem.

Jestliže si pak představíme, že by se vzájemně vyměnily dvě částice (dva body) ze dvou různých fázových buněk – pak by vznikl zcela jiný mikrostav , ale – protože se nezmění počty částic ve fázových buňkách – nezmění se ale stavové veličiny (vnitřní energie) – nezmění se tedy ani makrostav soustavy

Z důvodu vysokého počtu částic v termodynamických soustavách je takových možných záměn částic obrovský počet, proto můžeme spolehlivě konstatovat :

Určitý makrostav soustavy lze vytvořit mnoha různými mikrostavy, které se od sebe liší pouze vzájemnými záměnami částic v buňkách fázového prostoru, přičemž počty částic v těchto buňkách zůstávají nezměněné.

(Makrostav se tedy změní pouze při změně počtu částic v některé fázové buňce.)

Celkový počet těchto mikrostavů se nazývá termodynamická pravděpodobnost w stavu (makrostavu) soustavy.

V klasické termodynamice se dokazuje, že rovnovážný stav soustavy je charakterizován jeho maximální termodynamickou pravděpodobností a rovněž maximální entropií, která s touto pravděpodobností souvisí Boltzmannovým vztahem :

$$S = k \cdot \ln w$$

Uvědomme si dále určitou, doposud skrytou nesnáz :

Protože makrostav soustavy je určen rozložením částic ve fázovém prostoru, měli bychom tedy být schopni ho popsat konkrétními počty částic $\Delta N_1, \Delta N_2, \Delta N_3, \dots$ (v limitě dN) ve fázových buňkách velikosti $\Delta \Phi_1, \Delta \Phi_2, \Delta \Phi_3, \dots$ (v limitě $d\Phi$) , ležících v různých místech fázového prostoru.

Ovšem počet částic ve fázové buňce závisí nejen na rozložení částic ve fázovém prostoru, tj. na poloze fázové buňky, ale také jistě na její **velikosti** (ve větším fázovém objemu $\Delta\Phi$ bude více částic, stejně jako ve větším „obyčejném“ objemu ΔV bude více molekul látky).

Proto je potřeba zvolit a používat fázovou buňku nějaké dohodnuté „standardní“ velikosti. Optimální je jednotková velikost, která se u každé fázové buňky jednoduše stanoví podílem :

$$f_1 = \frac{\Delta N_1}{\Delta\phi_1} \quad f_2 = \frac{\Delta N_2}{\Delta\phi_2} \quad f_3 = \frac{\Delta N_3}{\Delta\phi_3} \quad \dots\dots\dots$$

Dostaneme tak **řadu (posloupnost) čísel**, která určují (střední) počty částic (bodů, obrazů stavů částic) v jednotkových objemech v různých místech fázového prostoru - jinak řečeno jsou to střední **objemové hustoty (koncentrace)** částic v těchto místech fázovém prostoru.

Jestliže provedeme limity těchto podílů pro diferenciální fázové objemy, budou tato čísla určena v každém místě fázového prostoru – vznikne tedy **funkce**, definovaná na celém fázovém prostoru :

$$f = \frac{dN}{d\phi} \quad \text{rozdělovací funkce}$$

Fyzikální smysl : Je to počet částic (bodů, obrazů stavů částic) v jednotkovém objemu (v daném místě) fázového prostoru, jinak řečeno je to **objemová hustota (koncentrace)** částic ve fázovém prostoru.

Název „rozdělovací“ pochází z toho, že tato funkce určuje, jak – s jakou hustotou – jsou částice rozděleny ve fázovém prostoru. Při její znalosti lze jednoznačně stanovit počty částic v libovolně velké fázové buňce v libovolném místě fázového prostoru – a tyto počty, jak víme, určují makrostav soustavy :

$$dN = f \cdot d\phi \quad \text{případně přibližně} \quad \Delta N = f \cdot \Delta\phi$$

Proto stejně jednoznačně platí i obrácené tvrzení :

Každému stavu (makrostavu) termodynamické soustavy vždy odpovídá určitá, charakteristická rozdělovací funkce.

Rozdělovací funkce rovnovážného stavu termodynamické soustavy. Boltzmannova klasická statistika.

Stav termodynamické rovnováhy je základním stavem (makrostavem) termodynamické soustavy - vztahuje se k němu **1. postulát termodynamiky** :

Každý makroskopický systém, který je od jistého okamžiku v daných časově neměnných vnějších podmínkách, vždy nevyhnutelně za určitý čas (relaxační doba) dospěje do stavu zvaného **termodynamická rovnováha**, v němž **neexistují žádné makroskopické procesy a změny a stavové parametry systému mají časově konstantní hodnoty**. Po vzniku stavu termodynamické rovnováhy je pak jakákoliv další změna makroskopického systému možná pouze následkem nového vnějšího zásahu.

Termodynamická rovnováha vznikne nejrychleji v tzv. **izolované termodynamické soustavě**, ve které jsou přerušeny veškeré tepelné, mechanické a jiné interakce soustavy s okolními tělesy.

Všechny tzv. stavové veličiny, známé ze střední školy i ze základního vysokoškolského kurzu fyziky jsou stanoveny, definovány právě jen v tomto stavu – jsou to vlastně „veličiny rovnovážného stavu“.

Jedině v rovnovážném stavu pak pro tyto veličiny platí stavová rovnice, která umožňuje výpočty termodynamických procesů, při kterých se jen relativně pomalu mění rovnovážný stav systému – to jsou tzv. kvazistatické procesy.

Rozdělovací funkci rovnovážného stavu lze odvodit relativně jednoduše z již zmíněného Boltzmannova vztahu a z toho, že rovnovážný stav soustavy je charakterizován maximální termodynamickou pravděpodobností a maximální entropií :

$$S = k \cdot \ln w$$

Relativně jednoduchým postupem dostaneme :

$$f = konst \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} = \frac{N}{\sigma} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}}$$

Boltzmannova rozdělovací funkce

Ve vztahu je opět označen celkový počet částic jako N a W je celková energie jedné částice (k je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota.)

Veličina σ je tzv. stavový součet, pro který platí rovnice :

$$\sigma = \int_{\Phi} e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot d\Phi$$

Stavový součet

Abychom mohli tento integrál vypočítat, musíme znát energii částice :

$$E = E_{pot.} + E_{kin.} = E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

Tato funkce má jednoduchý tvar u ideálního plynu, složeného pouze z jednoatomových molekul, jejichž energii tvoří pouze kinetická energie posuvného pohybu (hmotného bodu) :

$$E = E_{kin.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

A vede k jednoduchému výpočtu stavového součtu :

$$\sigma = \int_{\Phi} e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot d\Phi = \int_x \int_y \int_z \int_{p_x} \int_{p_y} \int_{p_z} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

Protože součin diferenciálů prostorových proměnných je objemový element ($dx \cdot dy \cdot dz = dV$) a funkce za integrálem umožňuje separaci proměnných, dostaneme :

$$\sigma = \iiint_V dV \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m \cdot k \cdot T}} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2m \cdot k \cdot T}} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2m \cdot k \cdot T}} dp_z$$

Výsledek prvního integrálu je objem termodynamické soustavy V a následující tři integrály jsou matematicky totožné a lze je převést na formálně stejné výrazy substitucemi :

$$\alpha = \frac{p_x}{\sqrt{2mkT}} \quad \alpha = \frac{p_y}{\sqrt{2mkT}} \quad \alpha = \frac{p_z}{\sqrt{2mkT}}$$

Dostaneme :

$$\sigma = V \cdot \left(\sqrt{2mkT} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha \right)^3$$

Laplaceův integrál v závorce má hodnotu $\sqrt{\pi}$, proto nakonec dostáváme :

$$\sigma = V \cdot (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

Stavový součet ideálního plynu

Je tedy rozdělovací funkce ideálního plynu :

$$f = \frac{N}{V \cdot (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}}$$

Maxwell-Boltzmannova rozdělovací funkce

Často se také používá tvar pro počet částic v elementu fázového prostoru :

$$dN = \frac{N}{V \cdot (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot d\Phi$$

Maxwell-Boltzmannův rozdělovací zákon (rozdělení) pro ideální plyn

Z předchozího textu víme, že to je počet částic, které mají všechny prakticky stejné souřadnice, přesněji řečeno, mají je v elementárních intervalech :

$$\begin{array}{ll} x \in (x, x + dx) & p_x \in (p_x, p_x + dp_x) \\ y \in (y, y + dy) & p_y \in (p_y, p_y + dp_y) \\ z \in (z, z + dz) & p_z \in (p_z, p_z + dp_z) \end{array}$$

Protože rozdělovací funkce neobsahuje prostorové proměnné x, y, z , je velmi jednoduché sečíst tyto částice v celém objemu V termodynamické soustavy :

$$\iiint_V dN = \iiint_V dx dy dz \cdot \frac{N}{V \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot dp_x dp_y dp_z$$

Stejně jako při výpočtu stavového součtu je výsledkem vzniklého integrálu objem V termodynamické soustavy, který se vykrátí se jmenovatelem a tak dostaneme rozdělovací zákon ve tvaru (počet částic označíme opět dN , i když formálně by mohl být odlišen indexem, nebo čárkou) :

$$dN = \frac{N}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot dp_x dp_y dp_z$$

Uvědomme si, co jsme nyní dostali – je to počet částic (z celkového počtu částic N celé soustavy), které mají (prakticky) stejné hybnosti, tj. jejich souřadnice hybnosti jsou v intervalech :

$$p_x \in (p_x, p_x + dp_x)$$

$$p_y \in (p_y, p_y + dp_y)$$

$$p_z \in (p_z, p_z + dp_z)$$

Nebo jinak řečeno - jejich hybnosti jsou v objemovém elementu prostoru hybností, který má tvar pravoúhlého kvádrů :

$$dH = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

Jak jsme již uvažovali, pro stav termodynamického systému mají principiální význam pouze počty částic a velikost příslušného objemového elementu – ne jeho tvar !

Proto nemusí mít buňky ve fázovém prostoru pravoúhlý tvar, ale mohou to být objemy libovolných tvarů – stejně tak můžeme volit objemy i zde – v prostoru hybností (který je jeho podprostorem).

Velmi důležitý výsledek dává volba tenké kulové vrstvy o poloměru p a tloušťce dp . Taková kulová vrstva je totiž geometrickým místem částic soustavy, jejichž velikost hybnosti je z intervalu :

$$p \in (p, p + dp)$$

Tedy velikost hybnosti všech těchto částic je prakticky stejná a rovná hodnotě p . Všechny částice tedy také mají stejnou kinetickou energii W_{kin} .

Objem tenké kulové vrstvy lze jednoduše vyjádřit :

$$dH = 4\pi p^2 \cdot dp$$

A po dosazení do rozdělovacího zákona dostaneme (z matematického hlediska je to také možno označit za transformaci do sférických souřadnic) :

$$dN(p) = \frac{4\pi \cdot N}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot p^2 \cdot dp$$

Maxwellovo rozdělení podle velikosti hybnosti

Nakonec můžeme převést hybnost na rychlost :

$$p = m \cdot v$$

Potom dosadíme :

$$p^2 = m^2 \cdot v^2 \quad dp = m \cdot dv$$

A dostaneme nejjednodušší rozdělení pro ideální plyn :

$$dN(v) = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2 \cdot dv$$

Maxwellovo rozdělení podle velikosti rychlosti

Je to počet částic celé soustavy (z celkového počtu N), které všechny mají (prakticky) stejnou velikost rychlosti v , nebo-li mají velikosti svých rychlostí v v zadaném diferenciálním intervalu $(v, v + dv)$.

Samozřejmě všechny částice mají také stejnou kinetickou energii W_{kin} . To ovšem také znamená, že Maxwellovo rozdělení podle rychlostí mohou interpretovat jako rozdělení částic podle jejich energií.

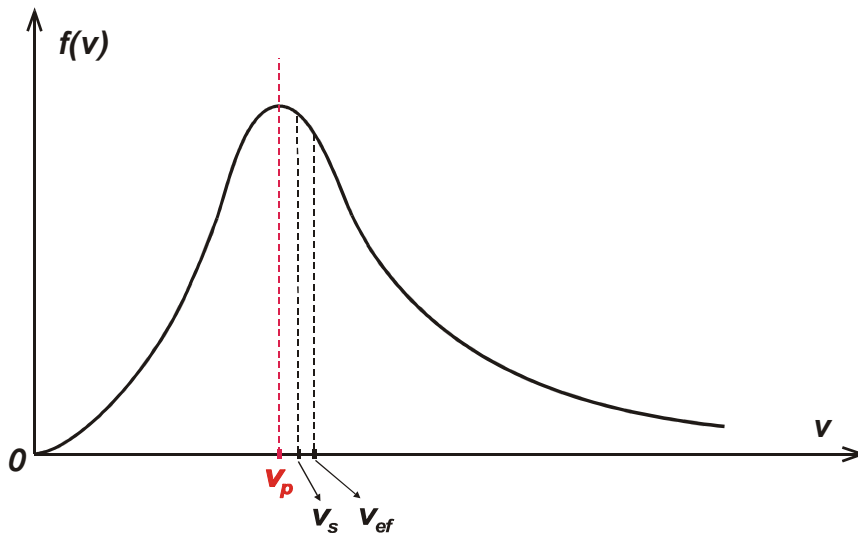
Ze získaného vztahu můžeme ještě osamostatnit rozdělovací funkci :

$$f(v) = \frac{dN(v)}{dv} = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2$$

Maxwellova rozdělovací funkce (podle velikosti rychlosti)

Smysl této funkce jako rozdělovací funkce je stále stejný – stanovuje počet částic v jednotkovém elementu fázového prostoru – ten se nám ovšem zde redukoval na pouhý jeden rozměr – na velikost rychlosti. Je to tedy počet částic v jednotkovém intervalu (velikostí) rychlostí (v místě dané rychlosti v – hustota částic na ose rychlostí).

Graficky :



Z grafu je vidět, že částice plynu mají při svém neuspořádaném pohybu všechny možné rychlosti od nuly do nekonečna, ale že existuje oblast středních rychlostí (kolem maxima), kterou má největší počet částic.

Polohu maxima rozdělovací funkce určuje tzv. nejpravděpodobnější rychlosti :

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

nejpravděpodobnější rychlost

(Zkuste ji vypočítat za D.cv. standardním matematickým postupem z nulové první derivace funkce)

Znalost rozdělovací funkce umožňuje počítat střední hodnoty různých veličin, vztahujících se k částicím soustavy, například střední (průměrnou) rychlost molekul - jako aritmetický průměr z rychlostí všech molekul :

$$v_s = \bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_N}{N}$$

Za použití rozdělovací funkce lze převést tento součet jako vážený aritmetický průměr na určitý integrál přes celý obor rychlostí a relativně lehce vypočítat (jde o tzv. Laplaceův integrál) :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot dN = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot f(v) \cdot dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

střední rychlost molekul

Také se počítá střední kvadratická rychlost molekul jako aritmetický průměr ze všech kvadrátů jednotlivých rychlostí molekul :

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) \cdot dv = \frac{3kT}{m}$$

střední kvadratická rychlost

Její odmocnina se pak nazývá efektivní rychlost :

$$v_{ef} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

efektivní rychlost

Pokuste se opět za D.cv. provést výpočty těchto rychlostí pomocí Laplaceova integrálu. Při výpočtu použijte výsledky známé z integrálního počtu (pro $a > 0$, $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$:

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = -d/da \int_0^{\infty} x^{n-2} \exp(-ax^2) dx, \int_0^{\infty} x \exp(-ax^2) dx = 1/2a, \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi/4a}.$$

Je zajímavé, že střední a efektivní rychlost se výrazně neliší (jen asi o 10 %) od výše uvedených nejpravděpodobnějších rychlostí (viz obr).

Fyzikálně nejdůležitější je efektivní, event. střední kvadratická rychlost, protože ji lze dobře použít pro výpočet střední energie jedné molekuly :

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{ef}^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{3kT}{m}$$

Po vykrácení dostáváme jeden ze zásadních výsledků Boltzmannovy statistiky (kinetické teorie plynu), totiž že střední energie molekuly ideálního plynu nezávisí na hmotnosti plynu, tj. na druhu plynu :

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

střední energie jedné molekuly

A celková kinetická energie všech částic (molekul) dohromady bude :

$$E_{kin} = N \cdot \bar{\epsilon} = N \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Jestliže vyjádříme počet částic N pomocí látkového množství ν a použijeme definice univerzální plynové konstanty R , tj. :

$$N = \nu \cdot N_A \quad R = N_A \cdot k$$

Potom dostaneme :

$$E_{kin} = \nu \cdot N_A \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

Protože ideální plyn nemá žádnou potenciální energii, tvoří námi vypočítaná kinetická energie veškerou vnitřní energii U plynu :

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

vnitřní energie ideálního (jednoatomového) plynu

Diferencováním této rovnice vznikne velmi konkrétní vyjádření pro přírůstek vnitřní energie :

$$dU = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot dT$$

Z termodynamiky také známe obecný vztah pro přírůstek energie ideálního plynu :

$$dU = \nu \cdot C_V \cdot dT$$

Ohledně tedy vidíme vyjádření pro molární tepelnou kapacitu :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R$$

Tato veličina je tedy konstantní :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot 8,314 = 12,47 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

To ale souhlasí pouze pro jednoatomové plyny (He, Ne, Ar, ...Hg, ...). U dvouatomových plynů je C_V okolo 20 J/K.mol a s teplotou roste až na 29 J/K.mol . Víceatomové plyny se pak odchylují ještě více.

Vysvětlení tkví v tom, že pouze jednoatomová molekula se skutečně podobá hmotnému bodu, jehož kinetická energie je tvořena pouze kinetickou energií translace, kdežto u větších molekul je už nutno započítat energii rotačního pohybu.

Klasická fyzika se pokusila tento problém řešit následujícím způsobem :

Pohyb hmotného bodu je popsán třemi stejně významnými souřadnicemi a jeho kinetickou energii lze také formálně rozepsat na tři stejné části :

$$E = E_{kin.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

A stejně tak lze formálně rozepsat vztah pro střední energii molekuly a pro výslednou molární tepelnou kapacitu plynu :

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + \frac{1}{2} \cdot k \cdot T$$

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R = \frac{1}{2} \cdot R + \frac{1}{2} \cdot R + \frac{1}{2} \cdot R$$

Byl proto vysloven **Ekvipartiční teorém** , že na každou souřadnici (stupeň volnosti) pohybu připadá hodnota energie $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$, které pak v tepelné kapacitě odpovídá příspěvek $\frac{1}{2} \cdot R$

Tento teorém pak lze úspěšně použít na složitější molekuly, například dvouatomovou molekulu (viz obr.):

(OBR.)

- translace těžiště : 3 souřadnice
- rotace kolem osy jdoucí těžištěm : 2 souřadnice (2 osy)
- kmitání v podélné ose : 2 souřadnice (viz energie kmitání)

Celkem tedy 7 souřadnic (stupňů volnosti) a podle ekvipartičního teorému bude molární tepelná kapacita mít velikost:

$$C_V = \frac{7}{2} \cdot R = \frac{7}{2} \cdot 8,314 \approx 29 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

Doplněk 1 : Rozdělení počtu částic ve fázovém prostoru můžeme také jednoduše převést na rozdělené pravděpodobností :

Proveďme nejprve malou úpravu vztahu pro počet částic v obecné fázové buňce :

$$dN = f \cdot d\Phi$$

Rovnici vydělíme celkovým počtem částic N :

$$\frac{dN}{N} = \frac{f}{N} \cdot d\Phi$$

A uvažme význam vzniklých veličin. Nejprve na levé straně vzniklý podíl :

$$dw = \frac{dN}{N}$$

Je poměrem počtu částic ve fázové buňce ku celkovému počtu částic – je to relativní počet částic ve fázové buňce. A navíc – jestliže si představím, že náhodně vyberu jednu částici ze soustavy – pak uvedený podíl udává právě **pravděpodobnost** , že náhodně vybraná částice patří do uvažované fázové buňky (jako vždy u matematické pravděpodobnosti je to podíl počtu příznivých případů uvažovaného jevu ku počtu všech možností) :

Na druhé straně rovnice jsme pak dostali veličinu (funkci):

$$g = \frac{f}{N}$$

A rovnice má tvar :

$$dw = g \cdot d\Phi$$

Smysl nové funkce g odhalíme po jejím osamostatnění :

$$g = \frac{dw}{d\Phi}$$

Je to tedy pravděpodobnost výběru částice z dané fázové buňky vydělená velikostí této buňky – tedy přepočtená na jednotkový fázový objem – opět tedy můžeme mluvit o (objemové) hustotě této pravděpodobnosti. Funkce g pak také může být nazvána rozdělovací funkcí pravděpodobnosti.

Konkrétně pro Boltzmannovo a Maxwellovo rozdělení můžeme psát :

$$g = \frac{f}{N} = \frac{1}{\sigma} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}}$$

Boltzmannova rozdělovací funkce (pravděpodobnosti)

$$g = \frac{f(v)}{N} = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2$$

Maxwellova rozdělovací funkce (pravděpodobnosti)

Při použití rozdělovací funkce pravděpodobnosti se pak zjednoduší zápis středních hodnot, například střední rychlosti :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot dN = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot f(v) \cdot dv = \int_0^{\infty} v \cdot g(v) \cdot dv$$

střední rychlost molekul

Doplňek 2 : Rozdělení počtu částic ve fázovém prostoru můžeme také jednoduše převést na rozdělení podle energie :

To lze dobře provést u ideálního plynu, jehož částice mají pouze kinetickou energii :

$$E = E_{kin.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Z této rovnice vyjádříme kvadrát rychlosti :

$$v^2 = \frac{2E}{m}$$

Vzniklou rovnici diferencujeme :

$$2v \cdot dv = \frac{2}{m} \cdot dE$$

A vyjádříme diferenciál rychlosti :

$$dv = \frac{1}{m \cdot v} \cdot dE = \frac{1}{m \cdot \sqrt{\frac{2E}{m}}} \cdot dE = \frac{dE}{\sqrt{2m \cdot E}}$$

Vzniklé vztahy pak dosadíme do Maxwellova rozdělení :

$$dN = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2 dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot \frac{2E}{m} \cdot \frac{dE}{\sqrt{2m \cdot E}}$$

Dostaneme tak :

$$dN(E) = 2\pi N \cdot \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot dE = konst \cdot \sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot dE$$

Maxwellovo rozdělení podle energií

Je to počet částic, které mají všechny prakticky stejnou energii E , tj. jinak řečeno jejichž energie leží v diferenciálním intervalu $(E, E + dE)$.

Kvantová statistika

Kvantová statistika popisuje chování souboru velkého počtu kvantových mikročástic, například elektronů, protonů, fotonů Všechny principiální rozdíly mezi oběma statistikami jsou pak způsobeny odlišnými vlastnostmi těchto mikročástic od „obyčejných“ klasických částic.

Zatímco klasickou částici mohou v limitě považovat za dokonalý hmotný bod, jehož rozměry se blíží nule, **kvantová mikročástice** má také vlnové vlastnosti - a jako vlna musí zaujímat určitou nenulovou část prostoru. Tuto její vlastnost dobře popisují relace neurčitosti, podle kterých pro souřadnice a hybnosti vždy platí :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar$$

Heisenbergovy relace neurčitosti

Na pravých stranách nerovností je redukovaná Planckova konstanta :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} [J s]}{2\pi} = 1,0 \cdot 10^{-34} [J s]$$

Vzhledem k její nesmírně malé velikosti je zřejmé, že důsledky těchto vztahů se mohou projevat skutečně jen ve světě atomových a subatomových rozměrů.

Zásadní výsledek pro statistiku dostaneme, jestliže vzájemně vynásobíme všechny tři nerovnosti :

$$\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z \geq \hbar^3$$

Na levé straně totiž vznikne známý element fázového prostoru (fázová buňka):

$$\Delta\Phi \geq \hbar^3$$

Tato nerovnost nám říká, že ve fázovém prostoru zřejmě existuje nejmenší možný objem, který může popisovat (charakterizovat, zaujímat) jeden stav nějaké kvantové mikročástice.

Podle přesnějších rozborů má tato tzv. elementární buňka velikost :

$$\Delta\Phi_0 = \hbar^3$$

Objem elementární buňky fázového prostoru

Jestliže tedy zvolíme nějakou fázovou buňku $\Delta\Phi_i$ (případně $d\Phi$), potom pouhým vydělením elementárním objemem můžeme jednoduše určit, kolik je v této buňce různých stavů částic :

$$\Delta G_i = \frac{\Delta\Phi_i}{\hbar^3} \quad \text{případně} \quad dG = \frac{d\Phi}{\hbar^3}$$

Další úvahy pak vedou k závěrům, že stav určený konkrétní elementární buňkou:

- může skutečně mít nějaká mikročástice - stav je „obsazený“ mikročásticí
- nebo, že tento stav nemusí mít žádná mikročástice – stav není „obsazený“
- eventuálně, že tento stav může mít více mikročástic.

(i v reálném prostoru může být na jednom místě více např. elektromagnetických vln)

Počet částic dN ve zvoleném fázovém objemu se tedy obecně odlišuje od počtu stavů dG v tomto objemu a proto je zásadně důležitý jejich poměr - který se stane kvantovou rozdělovací funkcí :

$$f = \frac{dN}{dG}$$

kvantová rozdělovací funkce

Fyzikální smysl : Je to počet částic, které mají jeden stav – jsou v jedné elementární buňce, lépe řečeno střední počet částic v jednom stavu - také střední obsazení jednoho stavu.

Kvantová rozdělovací funkce je tedy definována poněkud odlišně od klasické rozdělovací funkce, její použití je ale stejné – s její pomocí určujeme počet částic ve zvoleném fázovém objemu (v daném místě fázového prostoru) :

$$dN = f \cdot dG = f \cdot \frac{d\Phi}{\hbar^3}$$

Jakkoliv je obecně kvantová fyzika nesrovnatelně obtížnější než fyzika klasická - ve statistice je tomu právě naopak :

Na rozdíl od nekonečného počtu klasických rozdělovacích funkcí – pro kvantové mikročástice existují pouze dvě kvantová rozdělení a jejich použití závisí pouze na jediném parametru mikročástic – na jejich spinu s (tj. na vlastním momentu hybnosti mikročástice) :

a) částice s poločíselným spinem – naz. fermiony

$s = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ (jsou to např. elektrony, neutrony, protony,..... složení částice)

Pro tyto částice platí **Pauliho princip** : v každé elementární buňce – nebo-li v jednom stavu (určeném ve fázovém prostoru polohou a hybností) - mohou být dvě částice s opačnými spiny.

Spin je tak ve fázovém prostoru pro kvantové mikročástice další „přídavnou“ veličinou určující stav a lze pak říci, že elementární buňka vlastně obsahuje dva různé kvantové stavy, popsané polohou, hybností a spinem.

Poznámka : Tuto situaci by bylo možno interpretovat také tak, že při započtení spinu má elementární buňka pro fermiony ve fázovém prostoru poloviční objem.

Tedy - v dané fázové buňce je počet všech možných stavů fermionů :

$$dG = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} = \frac{d\Phi}{\frac{h^3}{2}}$$

Poznámka : S podobnou situací se setkáme i u jiných částic, když bude jejich stav záviset kromě polohy a hybnosti také na dalších veličinách

Pro Fermiony pak byla odvozena rozdělovací funkce ve tvaru:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1}$$

Fermi - Diracova rozdělovací funkce

V tomto vztahu se objevuje nová veličina μ - tzv. chemický potenciál – jako energie potřebná pro přírůstek počtu částic soustavy o jednu částici – z důvodů, které uvidíme dále se často také používá název Fermiho energie nebo Fermiho mez .

Z matematického tvaru této funkce je vidět, že může dosáhnout maximálně hodnoty 1, tj. maximálně může být jedna částice v jednom kvantovém stavu (určením polohou, hybností a spinem).

b) částice s celočíselným spinem – naz. bosony

$s = 0, 1, 2, 3, \dots$ (jsou to např. fotony, α – částice, a jiné složení částice)

Pro tyto částice **neplatí Pauliho princip** : v každé elementární buňce – tedy v jednom stavu (určeném ve fázovém prostoru polohou a hybností) – může být libovolný počet částic.

Tedy pro počet všech stavů v dané fázové buňce platí standardní vztah :

$$dG = \frac{d\Phi}{h^3}$$

Rozdělovací funkce pak byla pro bosony odvozena ve tvaru:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1}$$

Bose – Einsteinova rozdělovací funkce

Tato funkce se sice „na pohled“ příliš neliší od předchozí rozdělovací funkce Fermi - Diracovy, ale na rozdíl od ní její hodnoty mohou být při malých energiích velmi vysoké (viz obr.). Je tedy zřejmé, že se Bose – Einsteinova rozdělovací funkce více „blíží“ Boltzmannově rozdělovací funkci.

(OBR.)

Ovšem obě kvantové rozdělovací funkce by mohly být Boltzmannovou funkcí nahrazeny za situace, kdy by bylo možné ve jmenovateli zanedbat jedničku proti exponenciále :

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} \pm 1} \cong \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}} = e^{\frac{-E+\mu}{kT}} = e^{\frac{+\mu}{kT}} \cdot e^{\frac{-E}{kT}} = konst \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

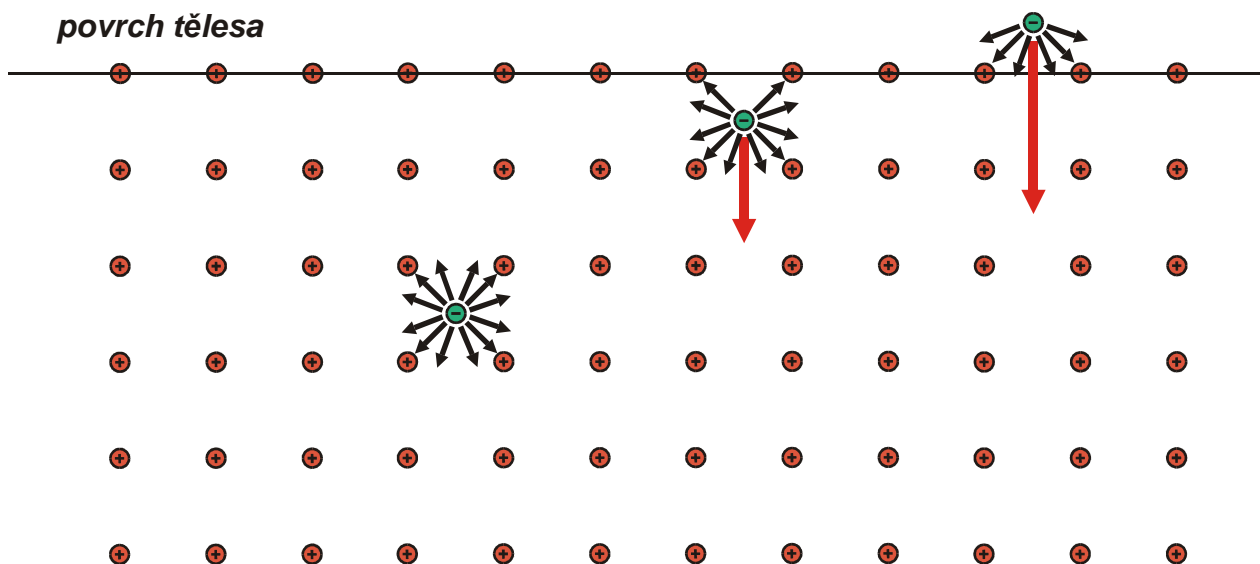
Tato situace skutečně někdy existuje, například při popisu elektronů v polovodiči (tzv. nedegenerovaný elektronový plyn).

Na druhé straně – výrazné odchylky Fermi – Diracovy rozdělovací funkce od obou jmenovaných funkcí nastávají při velmi nízkých teplotách. (viz dále aplikace – elektrony ve vodiči).

Aplikace kvantové statistiky

1) Sommerfeldův model volných elektronů v kovu (za nízkých teplot)

Vodivé (pevné) těleso je charakterizované existencí tzv. *volných nábojů*, které nejsou v tělese „vázané“ žádnými *vazbovými silami* a mohou se tedy v jeho objemu volně pohybovat a při působení vnějšího pole (na vodič připojíme póly elektrického zdroje) pak vytváří *elektrický proud*.



U kovových těles jsou takové náboje tvořeny volnými, samostatnými **elektrony** – ty vznikají odtržením z valenční sféry elektronového obalu atomů kovu silovým působením při tuhnutí a krystalizaci tělesa z kapalné taveniny. Kladné ionty kovu přitom vytvoří pevnou **krystalickou mřížku** tělesa a odtržené valenční elektrony zůstávají uvnitř tělesa.

Ačkoliv na každý z těchto elektronů v objemu kovu působí **obrovské množství** elektrostatických přitažlivých a odpuzivých sil (od okolních iontů mřížky a ostatních elektronů) – je výslednice všech těchto sil kupodivu – **nulová** (je tomu právě z důvodu velkého počtu těchto sil a jejich symetrického rozložení – ke každé síle se proto vždy najde nějaká protisíla - to ovšem neplatí v blízkosti povrchu, viz obr.)

Nulová je proto i potenciální energie :

$$\sum_{k=1}^N \vec{F}_{jk} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{pot} = V = 0$$

Jestliže tedy na elektron uvnitř vodivého tělesa nepůsobí žádná síla (přesněji řečeno výslednice všech působících sil je nulová), můžeme elektron považovat za „**volnou částici**“, která podle zákona setrvačnosti setrvává v klidu a teprve při působení vnější síly (vnějšího el. pole) se začne pohybovat a vytváří elektrický proud – tak se tedy vysvětluje **dobrá elektrická vodivost kovů** .

Ovšem i bez el. pole se elektrony v kovu vždy pohybují – když byly totiž při krystalizaci odtrženy od atomů, zůstala jim nějaká kinetická energie – tedy rychlost – a podle zákona setrvačnosti budou v nulovém silovém poli setrvávat v pohybu rovnoměrném přímočarém, dokud tento pohyb není přerušen nějakou interakcí (srážkou) s jinou částicí, která změní směr i velikost rychlosti elektrony v objemu vodiče tedy vlastně existují za analogických podmínek jako molekuly v plynu – proto se často označují jako **elektronový plyn** – a stejně jako molekuly plynu nejsou nikdy v klidu , ale neustále se pohybují všemi možnými směry i velikostmi rychlosti – tedy známým **neuspořádaným pohybem** . Je možné také ukázat, že v termodynamické rovnováze pro ně platí Maxwellův rozdělovací zákon , včetně např. vztahů pro střední rychlosti.

Pohyb, který elektrony získají od vnějšího el. pole je pak ve skutečnosti velmi malou přídatnou „driftovou“ rychlostí ve směru pole (malou vzhledem k velké „neuspořádané rychlosti“ charakterizované například střední rychlostí)

Vypočítejte za D. cv. následující ilustrační příklad :

Póly 12-voltového automobilového akumulátoru byly (omylem) spojeny kusem měděného drátu délky 20 cm a průřezu $2,5 \text{ mm}^2$. Jaká byla střední unášivá rychlost elektronů v drátu při nastalém proudu a kolik elektronů stačilo přejít z jednoho pólu na druhý, než se drát za 2 vteřiny přerušil (přetavením)? Porovnejte tuto unášivou rychlost se střední rychlostí neuspořádaného pohybu elektronů, stanovenou z Maxwellova rozdělení (pro běžnou teplotu okolí).

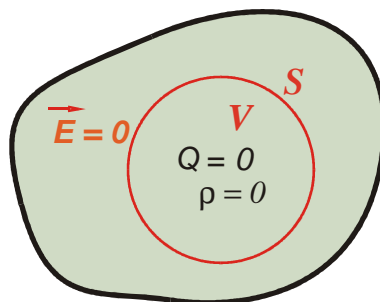
Poblíž povrchu tělesa je „vějíř“ působících sil zjevně nesymetrický (viz obr.) – proto vzniká nenulová výsledná síla mířící do vnitřku tělesa, která zabraňuje elektronům opustit objem kovu - nenulová je proto i potenciální energie elektronu - a stále roste až do určité (malé) vzdálenosti od povrchu, kdy síly vymizí (viz obr.) :

$$\sum_{k=1}^N \vec{F}_{jk} \neq 0 \quad \Rightarrow \quad E_{pot} = V \neq 0$$

Aby elektrony dokázaly vystoupit z kovu do okolního prostředí, musíme jim dodat dostatečně velikou kinetickou energii (její minimální hodnota je rovna výstupní práci kovu) – to je možné například pomocí tepelné energie (zahřátí kovu vyvolá tepelnou emisi elektronů, termoemisi), urychlením elektronů velmi silným vnějším elektrickým polem (polní emise), nebo srážkou s jinou rychlou částicí, například s fotonem (fotoemise) či s elektronem (sekundární emise elektronů).

Pozn. : Vodivé kovové těleso tedy obsahuje nesmírné množství volných nábojů (řádu Avogadrova čísla) a pokud bychom neznali fakta o jejich chování (elektronový plyn), mohlo by nás překvapit experimentální zjištění, že v „termodynamické rovnováze“ – tedy například v nulovém vnějším poli – neteče v objemu vodiče žádný proud (důkaz je jednoduchý – vodič by se musel „sám od sebe“ zahřívat Jouleovým teplem). To ale znamená, že ani uvnitř vodiče neexistuje elektrické pole - tedy všude v objemu vodiče platí :

$$\vec{E} = 0$$



Na tento poznatek můžeme aplikovat Gaussův zákon následovně :

Jestliže si v objemu vodiče představíme nějakou spojitou uzavřenou plochu S (viz obr.) , pak tok elektrické intenzity touto plochou je zaručeně nulový:

$$\oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = 0$$

Z toho ovšem z Gaussova zákona plyne, že musí být nulový také celkový náboj uvnitř této plochy :

$$\oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot Q = 0$$

Z dřívějších kapitol víme, že celkový náboj v nějakém objemu V můžeme stanovit pomocí hustoty náboje sečtením (integrací) nábojů ve všech místech tohoto objemu :

$$Q = \iiint_V \rho dV = 0$$

Protože tento náboj je nulový pro libovolnou uzavřenou plochu, nemůže to být jen náhodný výsledek součtu kladných a záporných nábojů v různých oblastech tělesa, ale musí být nulová hodnota náboje v každém jeho místě. Protože ale všude v objemu vodiče existují (nepohyblivé) kladné ionty a (volně pohyblivé) záporné elektrony, znamená to, že elektrony jsou tak dokonale „rovnoměrně rozloženy“ v objemu, že přesně „vykompenzují“ kladné ionty krystalické mřížky – a proto nejen celkový náboj tělesa, ale i hustota výsledného náboje v každém místě je nulová :

$$\rho = 0$$

Uvnitř kovu tedy existuje potenciálová jáma určité hloubky W - vzhledem k relativně malé tloušťce oblasti, ve které roste potenciální energie, si ji lze představit jako pravoúhlou potenciálovou jámu . Její okraje pak brání elektronovému plynu volně vystupovat z kovu stejně jako nádoba reálného plynu.

(OBR.)

Než budeme pokračovat dále, uvažte, jak by takový elektronový plyn popsala klasická statistika :

Protože elektrony se ještě více blíží představě hmotného bodu, než atom či molekula, stačí započítat jen jejich translační kinetickou energii, a není potřeba využívat ekvipartiční teorém. Tedy střední energie jednoho elektronu (v termodynamické rovnováze) by byla, stejně jako u ideálního plynu :

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

A protože elektrony mají v potenciálové jámě nulovou potenciální energii, byla by jejich celková kinetická energie rovná veškerou vnitřní energii, opět stejně jako u ideálního plynu :

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

A molární tepelná kapacita elektronového plynu by tedy podle klasické statistiky byla :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R$$

Kvantově-statistický popis je ovšem poněkud jiný :

Protože je elektronový plyn souborem obrovského počtu částic – fermionů – se známou rozdělovací funkcí Fermi - Diracovou, můžeme jednoduše aplikovat základní znalosti :

Jestliže zvolíme fázovou buňku velikosti $d\Phi$, pak počet kvantových stavů v této buňce bude :

$$dG = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3}$$

A počet částic (elektronů) v této buňce určíme pomocí Fermi - Diracovy rozdělovací funkce:

$$dN = f \cdot dG = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} \cdot f_{FD} = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1}$$

Dále musíme dosadit za energii elektronu v potenciálové jámě :

$$E = E_{pot.} + E_{kin.} = \frac{p^2}{2m} + V = \frac{p^2}{2m}$$

Z důvodu nulové potenciální energie uvnitř kovu má tedy elektronový plyn pouze kinetickou energii, stejně jako klasický ideální plyn. Protože tato energie je funkcí pouze velikosti hybnosti, můžeme také – opět stejně jako u ideálního plynu - zvolit speciální objem fázové buňky : v prostoru hybností to bude tenká kulová vrstva (a libovolný objem v polohovém prostoru) :

$$d\phi = dV \cdot dH = dV \cdot 4\pi p^2 \cdot dp$$

Dostaneme tak :

$$dN = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} \cdot f_{FD} = 2 \cdot \frac{dV \cdot 4\pi p^2 \cdot dp}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1}$$

Je to počet částic (elektronů) v objemu dV a s velikostí hybnosti v intervalu dp , tj. prakticky rovnou hybnosti p (a všechny mají tedy také prakticky stejnou energii E).

Vydělíme objemem a získáme tak počet těchto částic v jednotce objemu :

$$dN' = \frac{dN}{dV} = \frac{8\pi p^2 \cdot dp}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1}$$

Provedeme transformaci na energii (jako jsme dělali u klasické funkce – viz *Doplněk 2*):

Ze vztahu pro celkovou energii :

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Vyjádríme kvadrát hybnosti :

$$p^2 = 2m \cdot E$$

Vzniklou rovnicí diferencujeme :

$$2p \cdot dp = 2m \cdot dE$$

A vyjádříme diferenciál hybnosti :

$$dp = \frac{m}{p} \cdot dE = \frac{m}{\sqrt{2m \cdot E}} \cdot dE$$

Dosadíme do vztahu pro počet částic :

$$dN' = \frac{8\pi \cdot 2m \cdot E}{h^3} \cdot \frac{m}{\sqrt{2m \cdot E}} \cdot dE \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1}$$

A upravíme :

$$dN' = \frac{8\sqrt{2} \cdot \pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{E} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1} \cdot dE$$

Uvažme, že v kvantové statistice je počet částic vždy vyjádřen součinem rozdělovací funkce a počtu stavů – proto první část tohoto výrazu musí určovat počet kvantových stavů (v jednotce objemu) a v jednotkovém intervalu energií :

$$G(E) = \frac{8\sqrt{2} \cdot \pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{E}.$$

(energetická) hustota kvantových stavů

Dostáváme tak obecný vztah pro počet částic (elektronů) v jednotkovém objemu, které mají energii v intervalu dE – tedy které všechny mají prakticky stejnou energii E :

$$dN' = G(E) \cdot f_{FD} \cdot dE.$$

Dále prozkoumáme limitní tvar tohoto vztahu **pro nízké teploty**, matematicky pro $T \rightarrow 0$. Nejprve uvážíme tuto limitu pro Fermi – Diracovu rozdělovací funkci.

Protože zřejmě platí :

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} &= +\infty \text{ pro } E > \mu \\ &= -\infty \text{ pro } E < \mu \\ &= 0 \text{ pro } E = \mu \end{aligned}$$

Bude mít Fermi – Diracova rozdělovací funkce v této limitě jednoduchý tvar :

$$\begin{aligned} f_{BE} &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1} = 0 \text{ pro } E > \mu \\ &= 1 \text{ pro } E < \mu \\ &= \frac{1}{2} \text{ pro } E = \mu \end{aligned}$$

Graficky :

Protože kvantová rozdělovací funkce vyjadřuje (střední) obsazení stavů, znamená tento výsledek, že všechny energetické stavy jsou 100 % - ně obsazeny od nuly až do Fermiho energie a neexistuje žádná částice s vyšší energií.

Teprve až se stoupající teplotou se vyšší energetické stavy začínají pozvolna zaplňovat. Proto se chemický potenciál také nazývá Fermiho mez :

$$\mu = E_F$$

Fermiho mez (energie)

V kovu tedy při nízké teplotě obsazují elektrony všechny stavy až do Fermiho meze (viz obr.).

(Obr.)

Počet elektronů s energií E v jednotkovém objemu lze tedy v limitě nulové teploty vyjádřit :

$$\begin{aligned} dN' &= G(E) \cdot f_{FD} \cdot dE = 0 && \text{pro } E > \mu \\ &= G(E) \cdot dE && \text{pro } E < \mu \\ &= \frac{1}{2} \cdot G(E) \cdot dE && \text{pro } E = \mu \end{aligned}$$

Jestliže tyto počty nyní sečteme pro všechny energie od nuly do nekonečna, dostaneme celkový počet elektronů v jednotce objemu (se všemi možnými energiemi) – tedy jejich koncentraci :

$$n = \int_0^{\infty} dN' = \int_0^{\infty} G(E) \cdot f_{FD} \cdot dE$$

Uvážíme hodnoty integrované funkce podle předchozí tabulky a dosadíme za hustotu kvantových stavů :

$$n = \int_0^{E_F} G(E) \cdot f_{FD} \cdot dE = \int_0^{E_F} \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{E} \cdot dE = \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot \int_0^{E_F} \sqrt{E} \cdot dE$$

Výsledek integrálu je jednoduchý :

$$n = \frac{2}{3} \cdot \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot E_F^{\frac{3}{2}}$$

A umožňuje nám jednoduché stanovení Fermiho meze :

$$E_F = \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{h^3}{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

Fermiho mez elektronů v kovu

Vidíme, že Fermiho mez je jednoznačně dána množstvím elektronů v kovu – čím je jejich hustota vyšší, tím větší interval energií mohou elektrony v kovu obsadit.

Nakonec vypočítáme vnitřní energii elektronového plynu :

Jestliže už nyní známe počet elektronů (v jednotce objemu) s energií E :

$$dN' = dN' = G(E) \cdot f_{FD} \cdot dE$$

Pak můžeme jednoduše vypočítat celkovou energii této skupiny elektronů :

$$dU' = E \cdot dN' = E \cdot G(E) \cdot f_{BE} \cdot dE = \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot E^{3/2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} + 1} \cdot dE$$

Jestliže nyní sečteme tyto počty pro všechny energie od nuly do nekonečna, dostaneme celkovou energii elektronů v jednotce objemu, tedy jejich vnitřní energii :

$$U' = \int_0^{\infty} E \cdot dN' = \int_0^{\infty} E \cdot G(E) \cdot f_{BE} \cdot dE$$

Provedeme výpočet opět pro limitu nízkých teplot :

$$U' = \int_0^{E_F} E \cdot G(E) \cdot 1 \cdot dE = \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot \int_0^{E_F} E^{3/2} \cdot dE = \frac{2}{5} \cdot \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot E_F^{5/2}$$

A celkovou vnitřní energii elektronového plynu dostaneme vynásobením objemem plynu :

$$U = U' \cdot V = \frac{2}{5} \cdot \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2} \cdot V}{h^3} \cdot E_F^{5/2}$$

$$U = U' \cdot V = \frac{2}{5} \cdot \frac{8\sqrt{2}\pi \cdot m^{3/2} \cdot V}{h^3} \cdot E_F^{5/2}$$

vnitřní energie elektronového plynu

Protože Fermiho mez závisí na koncentrací elektronů, je vnitřní energie elektronového plynu za nízké teploty funkcí pouze této koncentrace a objemu plynu (tj. kovu) :

$$U = U(n, V)$$

Vidíme tak zásadní rozdíl oproti vnitřní energii ideálního plynu – neexistuje závislost na teplotě !!!

To ovšem znamená, že molární tepelná kapacita elektronového plynu při konstantním objemu je nulová :

$$C_V = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{konst.}} = 0$$

molární tepelná kapacita elektronového plynu

Toto konstatování platí samozřejmě přesně pouze v limitě nulové teploty.

Odchytky rozdělovací funkce od limitního „hranatého“ tvaru jsou ale za běžných teplot (a dokonce i za teplot několik tisíc K) velmi malé (několik %), proto za těchto teplot sice molární tepelná kapacita není nulová, ale má zanedbatelnou hodnotu – jen několik % z celkové tepelné kapacity kovu.

2) Záření zahřátých těles (jako další kvantová aplikace)

Zdánlivě velmi jednoduchý jev stal se ale z něj neřešitelný problém klasické fyziky ve 2. polovině 19. století a první impuls ke vzniku moderní fyziky

Popis :

Zahřáté těleso (dodáváme tepelnou energii) emituje ze svého povrchu elektromagnetické záření (vlnění). Povrch každého těleso ovšem také současně odráží (a absorbuje) záření, které na něj dopadá z okolí.

Můžeme definovat koeficient absorpce a odrazivosti povrchu tělesa :

$$A = \frac{\text{absorbovaná energie}}{\text{dopadlá energie}}$$

$$R = \frac{\text{odražená energie}}{\text{dopadlá energie}}$$

Je zřejmé, že platí :

$$A + R = I$$

Pro přesné změření vlastního emitovaného záření je jistě potřebné, aby energie z okolí odražená povrchem tělesa byla co nejmenší, tedy :

$$R \rightarrow 0$$

nebo-li také

$$A \rightarrow I$$

To je tzv. **absolutně černé těleso** (absorbuje veškeré záření, která na něj zvnějšku dopadne)

Jde samozřejmě o teoretický pojem, ale experimentální realizace takového tělesa lze relativně dosti jednoduchá – ve formě **dutinového zářiče** (tvoří ho dutina v pevném tělese, jejíž vnitřní stěny mají co nejvyšší koeficient absorpce (například grafit), s malým otvorem, kterým záření vystupuje ven.

(Obr.)

Jestliže zajistíme konstantní teplotu stěn dutiny (celého tělesa) a otvor dutiny bude skutečně velmi malý - pak se musí ustavit termodynamická rovnováha mezi objemem dutiny a stěnami - záření v dutině pak bude možno označit jako **rovnovážné elektromagnetické záření** .

Jeho **objemová hustota** , jako celková energie rovnovážného elektromagnetického vlnění v jednotce objemu, pak bude záviset pouze na teplotě :

$$w^* = \frac{dW^*}{dV} = w^*(T)$$

Tuto hustotu se podařilo teoreticky stanovit použitím klasické termodynamiky ještě před koncem století:

$$w^* = konst \cdot T^4$$

Stefan - Boltzmannův zákon

Hustotu elektromagnetického záření v dutině bylo také možno spolehlivě experimentálně ověřit, neboť pro intenzitu záření vystupujícího z otvoru v dutině musí platit obecný vztah :

$$\vec{I} = w^* \cdot \vec{c}$$

(c je rychlost elmg. vlnění – tj. rychlost světla)

Dále bylo měřením zjištěno, že elektromagnetické vlnění emitované zahřátým tělesem obsahuje všechny možné vlnové délky od nuly do nekonečna – tedy má tzv. **spojité spektrum** vlnových délek.

Jestliže označíme jako dw_v^* tu část rovnovážné hustoty energie, která obsahuje elektromagnetické vlnění s frekvencemi v intervalu dv , pak můžeme definovat spektrální veličinu :

$$w_{\nu}^* = \frac{dw_{\nu}^*}{d\nu}$$

spektrální hustota energie elmg. záření

(je to energie rovnovážného elektromagnetického vlnění v jednotce objemu s frekvencemi v jednotkovém intervalu frekvencí)

Analogicky je možné definovat spektrální hustotu pomocí intervalu vlnových délek :

$$w_{\lambda}^* = \frac{dw_{\lambda}^*}{d\lambda}$$

Spektrální hustotu energie elektromagnetické vlnění emitované zahřátým tělesem se podařilo také velmi přesně změřit :

(Obr.)

Teoretické odvození této závislosti se však až do konce 19. století nezdařilo !

Bylo pouze nalezeno částečné řešení pro vysoké frekvence (Rayleigh a Jeans) a pro nízké frekvence (Wien, ultrafialová katastrofa).

Teprve roku 1900 odvodil Planck správný vztah pro rovnovážnou spektrální hustotu energie :

$$w_{\nu}^* = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Planckův zákon

Tento zákon se Planckovi podařilo odvodit za neuvěřitelného předpokladu, že vyzařování elektromagnetické energie částicemi stěn dutiny (oscilátory) se neděje spojitě, ale po částech – kvantech – o velikosti :

$$\varepsilon = h \cdot \nu$$

kde $h \approx 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ byla nová univerzální konstanta – Planckova konstanta.

Planck ovšem nepochyboval, že po této emisi se elektromagnetická energie dále šíří jako spojité (elektromagnetické) vlnění.

Další krok učinil až Albert Einstein, když při vysvětlování fotoelektrického jevu (1904, Nobelova cena) předpokládal, že elektromagnetické vlnění nejen vzniká, ale také se i šíří jako kvanta energie o uvedené velikosti $h\nu$.

Tato kvanta nazval fotony a považoval je za jakési částice – protože jim bylo možno přiřadit stejné vlastnosti jako klasickým částicím - polohu, rychlost, hybnost, hmotnost, energii. (To je základ dvojitého pohledu na elektromagnetické vlnění – tzv. „částicově – vlnový dualismus“.)

Rychlost fotonu musí být stejná jako rychlost elektromagnetického vlnění, tedy jako rychlost světla :

$$v = c = 2,997 \text{ ms}^{-1}$$

Podle vztahu ze speciální teorie relativity platí pro okamžitou hmotnost :

$$m = m(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$$

Protože při rychlosti světla dává tento vztah pro hmotnost fotonu nesmyslnou nekonečnou hodnotu, je jedinou možností nulová klidová hmotnost fotonu (tj. foton v klidu neexistuje) :

$$m_0 = 0$$

Okamžitou hmotnost fotonu pak z uvedeného vztahu nelze stanovit, protože dává neurčitý výraz $0/0$. Nemůžeme proto ani zjistit hybnost z definičního vztahu $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$ a musíme proto použít relativistický vztah pro celkovou energii tělesa :

$$E^2 = p^2 \cdot c^2 + m_0^2 \cdot c^4$$

Pro foton s nulovou klidovou hmotností vychází :

$$E = p \cdot c$$

Dosadíme-li za celkovou energii Planckovo kvantum energie :

$$h \cdot \nu = p \cdot c$$

Můžeme pak stanovit hybnost fotonu :

$$p = \frac{h \cdot \nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Protože je foton částice, lze jeho stav - stejně jako u klasické částice - zobrazovat ve fázovém prostoru a pro statistický popis velkého souboru fotonů používat rozdělovací funkci. Pouze je potřeba, podobně jako u elektronů (fermionů), udělat korekci elementární fázové buňky pro další, neklasickou stavovou veličinu :

Elektromagnetické vlnění má obecně eliptickou polarizaci tu lze vždy rozložit na dvě zcela nezávislé lineární polarizace (vodorovnou a svislou). Proto musíme fotonu také přiřadit polarizaci , která bude mít dvě hodnoty - dvě možnosti polarizace.

V elementární fázové buňce – nebo-li v jednom stavu (určeném ve fázovém prostoru polohou a hybností) - mohou být dva fotony s různými polarizacemi.

Polarizace je tak ve fázovém prostoru pro fotony další „přídavnou“ veličinou určující stav a lze pak říci, že elementární buňka vlastně obsahuje dva různé kvantové stavy , popsané polohou, hybností a polarizací.

Poznámka : Tuto situaci by bylo možno interpretovat také tak, že při započtení polarizace má elementární buňka pro fotony ve fázovém prostoru poloviční objem.

Tedy - v dané fázové buňce je počet všech možných stavů fotonů :

$$dG = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} = \frac{d\Phi}{\frac{h^3}{2}}$$

Protože podle Planckova zákona jsou v dutině pevného tělesa přítomny elektromagnetické vlny všech vlnových délek (všech frekvencí) od nuly do nekonečna – pak z částicového pohledu je v dutině velké množství fotonů - také všech možných energií, od nuly do nekonečna.

Fotony se přitom pohybují rovnoměrnými přímočarými pohyby, všemi možnými směry ...jinak řečeno neuspořádanými pohyby nabízí se tak analogie s neuspořádanými pohyby částic plynu – často se proto používá pojmu **fotonový plyn** .

Protože je fotonový plyn souborem obrovského počtu částic – bosonů – a my známe jejich rozdělovací funkci, můžeme opět jednoduše provést základní statistické výpočty :

Jestliže zvolíme fázovou buňku velikosti $d\Phi$, pak počet kvantových stavů v této buňce bude :

$$dG = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3}$$

A počet částic v této buňce určíme pomocí Bose - Einsteinovy rozdělovací funkce:

$$dN = f \cdot dG = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} \cdot f_{BE} = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k \cdot T}} - 1}$$

Uvažme ještě, že při termodynamické rovnováze fotony v dutině vznikají (a zanikají) bez energetické potřeby, že tedy chemický potenciál fotonového plynu je zřejmě nulový :

$$\mu = 0$$

Dále musíme dosadit za energii fotonu :

$$E = h \cdot \nu$$

A pro počet částic (fotonů) tak dostáváme :

$$dN = 2 \cdot \frac{d\Phi}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}} - 1}$$

Víme, že energie fotonu je funkcí pouze velikosti hybnosti :

$$E = c \cdot p$$

Můžeme proto - stejně jako u ideálního plynu či u elektronů - opět zvolit speciální objem fázové buňky, složený z tenké kulové vrstvy v prostoru hybností a z libovolného objemu v polohovém prostoru :

$$d\phi = dV \cdot dH = dV \cdot 4\pi p^2 \cdot dp$$

Dostaneme tak :

$$dN = f \cdot dG = 2 \cdot \frac{dV \cdot 4\pi p^2 \cdot dp}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}} - 1}$$

Je to počet částic (fotonů) v objemu dV a s velikostí hybnosti v intervalu dp , tj. prakticky rovnou p , tedy také s příslušnou energií $E = c \cdot p$.

Dále provedeme transformaci hybnosti na frekvenci pomocí vztahu :

$$p = h \cdot \frac{\nu}{c}$$

Jeho umocněním a diferencováním získáme potřebné vztahy :

$$p^2 = \frac{h^2 \cdot \nu^2}{c^2} \quad dp = \frac{h}{c} \cdot d\nu$$

Které dosadíme do počtu částic :

$$dN = 2 \cdot \frac{dV \cdot 4\pi}{h^3} \cdot \frac{h^2 \cdot \nu^2}{c^2} \cdot \frac{h}{c} \cdot d\nu \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi \nu^2 \cdot d\nu \cdot dV}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Dostali jsme tak počet částic (fotonů) v objemu dV a s frekvencí v intervalu $d\nu$, tj. prakticky rovnou ν . Každý z těchto fotonů má tedy energii $E = h \cdot \nu$, proto celková energie všech těchto fotonů dohromady bude :

$$dW = dN \cdot E = \frac{8\pi \nu^2 \cdot d\nu \cdot dV}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot h\nu = \frac{8\pi h \nu^3 \cdot d\nu \cdot dV}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Dostali jsme tak celkovou energii (fotonů, rovnovážného elektromagnetického záření) v objemu dV a v intervalu frekvencí $d\nu$. Přepočítáme-li tuto energii na jednotkový objem, dostaneme rovnovážnou hustotu energie v intervalu frekvencí $d\nu$:

$$dw^* = \frac{dW}{dV} = \frac{8\pi h \nu^3 \cdot d\nu}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

A posledním úkonem bude vydělení intervalem frekvencí, abychom dostali **rovnovážnou spektrální hustotu energie** :

$$w_{\nu}^* = \frac{dw^*}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Planckův zákon

Aplikace klasické i kvantové statistiky: Tepelné kapacity pevných látek

Kmity krystalové mřížky

Chování krystalové mřížky jistě závisí na charakteru vazbových sil :

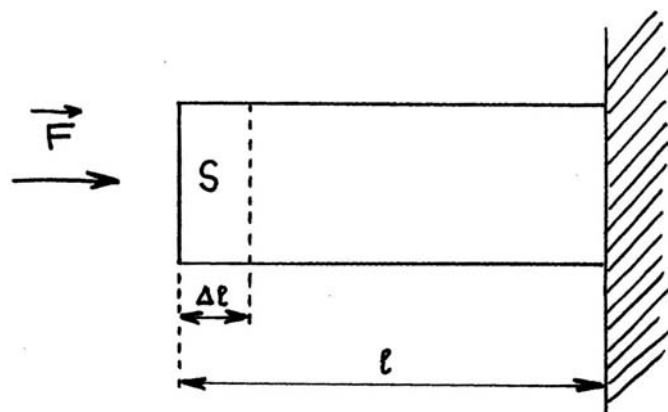
Všechna reálná tělesa jeví vždy určitou „míru“ pružnosti - často se používá termín pružné hmotné prostředí.

Poznámka: O pružnosti pevných látek nás přesvědčuje Hookeův zákon :

$$\sigma = E \cdot e$$

To je vztah přímé úměry mezi normálovým napětím (tlakem) a relativní deformací tělesa, tj. :

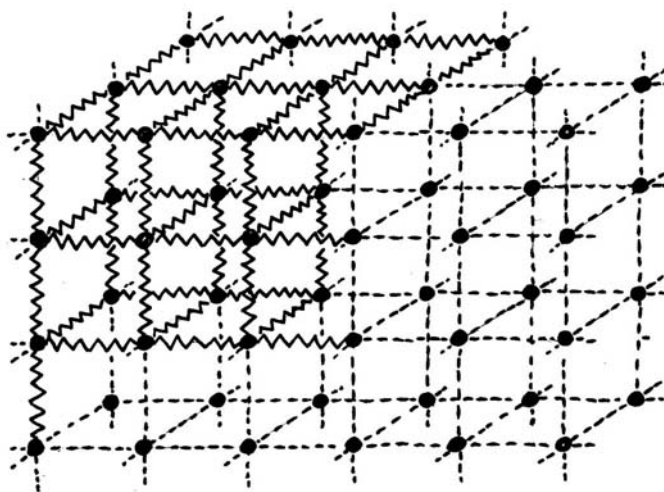
$$\frac{F}{S} = E \cdot \frac{\Delta l}{l}$$



Protože deformace je vlastně výchylka nějakého hmotného bodu tělesa (viz obrázek - levý koncový bod tělesa) z rovnovážné polohy, znamená tato rovnice základní vztah pro pružnou sílu (skalárně, bez znaménka minus) :

$$F = \frac{E \cdot S}{l} \Delta l = konst. \cdot \Delta l$$

Fyzikálním modelem každého tělesa je soustava hmotných bodů a speciálně modelem pružného hmotného prostředí bude soustava pružně vázaných hmotných bodů , ve které mezi každými dvěma sousedními body působí pružná vazbová síla, která je úměrná jejich vzdálenosti (jakoby mezi těmito body byla natažena pomyslná pružina).



To ovšem znamená, že na každý hmotný bod působí nějaká výslednice pružných sil – každý hmotný bod je tedy lineárním harmonickým oscilátorem a celá krystalická mřížka je vlastně soustava pružně

vázaných lineárních harmonických oscilátorů . Celková energie krystalické mřížky je pak celkovou energií jejich kmitavého pohybu.

a) Z hlediska klasické fyziky je to ovšem obyčejná soustava klasických lineárních harmonických oscilátorů v termodynamické rovnováze – kdy můžeme použít výsledky klasické statistiky :

Podle ekvipartičního teorému přísluší střední energie $\frac{1}{2} kT$ každé obecné souřadnici popisující energii částice. Víme, že ve výrazu pro energii jednorozměrného lineárního harmonického oscilátoru jsou dvě proměnné :

$$W_k = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

Obecný 3-rozměrný oscilátor má tedy 6 souřadnic pohybu a jeho střední energie bude :

$$\bar{\epsilon} = 6 \cdot \frac{1}{2} k T = 3 k T$$

střední energie 3-rozměrného oscilátoru

A celková kinetická energie všech částic dohromady – tedy jejich vnitřní energie - bude ::

$$U = N \cdot \bar{\epsilon} = N \cdot 3 \cdot k \cdot T$$

Jestliže vyjádříme počet částic N pomocí látkového množství ν a použijeme definice univerzální plynové konstanty R , tj. :

$$N = \nu \cdot N_A \quad R = N_A \cdot k$$

Potom dostaneme :

$$U = \nu \cdot N_A \cdot 3 \cdot k \cdot T = 3 \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

Stejně jako u ideálního plynu má tedy vnitřní energie krystalické mřížky jednoduché vyjádření :

$$U = 3 \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

vnitřní energie krystalické mřížky

To ovšem znamená, že molární tepelná kapacita při konstantním objemu má hodnotu :

$$C_V = \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{konst.}} = 3 R$$

molární tepelná kapacita krystalické mřížky

Jestliže pevná látka je vodičem (kov), pak v něm ještě existuje elektronový plyn, jehož celková energie, jak jsme již výše uvážili, je z hlediska klasické fyziky vyjádřená vztahem :

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

A molární tepelná kapacita elektronového plynu je tedy :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R$$

Je tedy zřejmé, že podle klasické statistiky by měly tepelné kapacity pevných látek záviset na elektrické vodivosti látky :

1) izolant

Protože nemá volné elektrony, jeho energie je tvořena jen energií krystalické mřížky :

$$U = 3 \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

A jeho molární tepelná kapacita tedy je :

$$C_V = 3 R$$

2) vodič - kov

Jeho energie je tvořena energií krystalické mřížky a elektronového plynu :

$$U = 3 \cdot \nu \cdot R \cdot T + \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T = 4,5 \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

A jeho molární tepelná kapacita tedy je :

$$C_V = 3 R + \frac{3}{2} R = 4,5 R$$

Avšak podle kvantové fyziky lze při běžných teplotách energii elektronů zanedbat - potom tedy:

Vnitřní energie jak izolantu, i tak kovu bude tvořena jen energií krystalické mřížky :

$$U = 3 \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

A molární tepelná kapacita izolantu i kovu by tedy měla být stejná :

$$C_V = 3 R$$

Je to ovšem úvaha spíše kvantově (elektrony) – klasická (krystalická mříž), ale experimentální údaje ji dobře podporují, protože tepelné kapacity všech pevných látek, izolantů i kovů, byly změřeny přibližně stejné a rovné právě hodnotě $3R$:

$$C_V \cong 3 R$$

Dulong – Petitův zákon

Platí to ovšem pouze pro vyšší teploty, směrem k nulové (absolutní) teplotě všechny tepelné kapacity klesají, také k nulové hodnotě, a pro všechny pevné látky také stejně rychle :

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$$

$$C_V \approx T^3$$

(pro $T \cong 0$)

(OBR.)

Důvod je zřejmý - při výpočtu energie krystalové mřížky jsme použili představu klasických oscilátorů a klasický ekvipartiční teorém.

b) Pevná látka podle kvantové fyziky

Einsteinův model pevné látky

Částice mřížky musíme ovšem v kvantové fyzice chápat jako kvantové třírozměrné lineární harmonické oscilátory, jejichž spektrum možných energií není spojité, nýbrž je kvantované v jednotkách energie $h\nu$.

Střední hodnotu energie oscilátorů pak nelze stanovit pomocí klasické statistiky, ale specifickým kvantově- statistickým výpočtem, který nebudeme pro jeho složitost v našem kurzu provádět, ale provedeme jednoduchý odhad pomocí Planckova zákona a představy fotonového plynu v dutině :

Hustota elektromagnetické energie v dutině je v termodynamické rovnováze zřejmě úměrná střední energii (1-rozměrných) kvantových oscilátorů (částic stěny dutiny), které elektromagnetickou energii vyzařují. Tato energie je tedy obsažena v Planckovu zákonu - vyčleníme z něj formálně část s rozměrem energie :

$$w_V^* = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3 \cdot d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi \nu^2 \cdot d\nu}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Pak celková energie 1 molu kvantových oscilátorů (3-rozměrných) bude :

$$U = 3 \cdot N_A \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

A molární tepelná kapacita při konstantním objemu je tedy :

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{konst.}} = 3 \cdot N_A \cdot h\nu \cdot \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \\
&= 3 \cdot N_A \cdot h\nu \cdot (-1) \cdot \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} \cdot \frac{h\nu}{k} \cdot \left(-\frac{1}{T^2} \right) = \\
&= 3 \cdot N_A \cdot k \cdot \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}
\end{aligned}$$

Použijeme ještě definici Boltzmanovy konstanty a dostaneme konečně :

$$C_V = 3 \cdot R \cdot \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}$$

Einsteinův vztah pro tepelnou kapacitu pevných látek

Provedeme diskusi limitních případů :

1) Pro vysoké teploty, tj. pro : $T \rightarrow \infty$

bude také : $kT \gg h\nu$ a tedy : $h\nu/kT \rightarrow 0$

A pak použijeme rozvoj : $e^x = 1 + x$ pro $x \rightarrow 0$

Dostaneme :

$$\begin{aligned}
C_V &= 3 \cdot R \cdot \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = 3 \cdot R \cdot \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \cdot \frac{1 + \frac{h\nu}{kT}}{\left(1 + \frac{h\nu}{kT} - 1 \right)^2} = \\
&= 3 \cdot R \cdot \left(1 + \frac{h\nu}{kT} \right) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3 \cdot R
\end{aligned}$$

Pro vysoké teploty tedy konstatujeme vynikající shodu s Dulong – Petitovým zákonem.

2) Pro nízké teploty, tj. pro : $T \rightarrow 0$

bude ovšem : $h\nu/kT \rightarrow \infty$

$$\text{A tedy : } e^{\frac{h\nu}{k\cdot T}} \rightarrow 0$$

Pak ve vztahu pro tepelnou kapacitu můžeme zanedbat jedničku proti exponenciále a dostaneme :

$$\begin{aligned} C_V &= 3 \cdot R \cdot \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{k\cdot T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k\cdot T}} - 1 \right)^2} = 3 \cdot R \cdot \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{k\cdot T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k\cdot T}} \right)^2} = \\ &= 3 \cdot R \cdot \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \cdot e^{-\frac{h\nu}{k\cdot T}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

Nulová hodnota tepelné kapacity také dokonale souhlasí s Dulong – Petitovým zákonem.

Ale v okolí nulové teploty už bohužel neplatí :

$$C_V \approx T^3$$

Tento nedostatek Einsteinova modelu, byl dále vylepšen pomocí **Debyeovy teorie** tepelných kapacit, která zkoumá mechanické (zvukové) vlny v krystalické mřížce,